

特許協力条約

PCT

特許性に関する国際予備報告（特許協力条約第二章）

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 AKK-0071-PCT	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2005/003111	国際出願日 (日.月.年) 25.02.2005	優先日 (日.月.年) 25.02.2004
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. C07C25/22(2006.01), C07C17/16(2006.01), C07C35/44(2006.01), C07D317/70(2006.01), H01L29/78(2006.01), H01L51/05(2006.01)		
出願人（氏名又は名称） 旭化成株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。 法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>7</u> ページからなる。
3. この報告には次の附属物件も添付されている。 a. <input checked="" type="checkbox"/> 附属書類は全部で <u>34</u> ページである。 <input checked="" type="checkbox"/> 指定されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面の用紙（PCT規則70.16及び実施細則第607号参照） <input type="checkbox"/> 第I欄4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙 b. <input type="checkbox"/> 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。 配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。 (実施細則第802号参照)
4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 <input checked="" type="checkbox"/> 第I欄 国際予備審査報告の基礎 <input type="checkbox"/> 第II欄 優先権 <input type="checkbox"/> 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 <input type="checkbox"/> 第IV欄 発明の単一性の欠如 <input checked="" type="checkbox"/> 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 <input type="checkbox"/> 第VI欄 ある種の引用文献 <input type="checkbox"/> 第VII欄 国際出願の不備 <input type="checkbox"/> 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.10.2005	国際予備審査報告を作成した日 25.05.2006
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 品川 陽子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 3554

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

出願時の言語による国際出願

出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文

- 國際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
- 国際公開 (PCT規則12.4(a))
- 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。（法第6条（PCT第14条）の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。）

出願時の国際出願書類

明細書

第 1-3, 8-17, 21, 23, 28, 33, 35 ページ、出願時に提出されたもの
 第 4-6, 6/1, 7, 7/1, 18-20, 22, 続きあり ページ*, 04. 10. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

試験の範囲

第 2-9 項、出願時に提出されたもの
 第 _____ 項*、PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
 第 1, 10-21, 24-35 項*、04. 10. 2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 22, 23 項*、12. 05. 2006 付けで国際予備審査機関が受理したもの

図面

第 1-3 ページ/図、出願時に提出されたもの
 第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの
 第 _____ ページ/図*、_____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. 補正により、下記の書類が削除された。

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 試験の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表（具体的に記載すること）	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関するテーブル（具体的に記載すること）	_____	

4. この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。（PCT規則70.2(c)）

<input type="checkbox"/> 明細書	第 _____	ページ
<input type="checkbox"/> 試験の範囲	第 _____	項
<input type="checkbox"/> 図面	第 _____	ページ/図
<input type="checkbox"/> 配列表（具体的に記載すること）	_____	
<input type="checkbox"/> 配列表に関するテーブル（具体的に記載すること）	_____	

* 4. に該当する場合、その用紙に "superseded" と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-35	有
	請求の範囲 _____	無
進歩性 (I S)	請求の範囲 _____	有
	請求の範囲 1-35	無
産業上の利用可能性 (I A)	請求の範囲 1-35	有
	請求の範囲 _____	無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献：

- (1) WO 03/016599 A1
- (2) 日本化学会編, 第4版実験化学講座19 炭化水素・ハロゲン化合物, 丸善, 1992, p. 438-446

説明：

(1) 請求の範囲1-35に記載された発明について

請求の範囲1-35に記載された発明は、上記文献1、2には記載されていないから新規性を有する。

(2) 請求の範囲1-9に記載された発明について

請求の範囲1-9に記載された発明は、上記文献1により進歩性を有しない。

請求の範囲1に記載された発明と文献1に記載された発明とを対比すると、後者の化学式(I)で示される構造式には、前者の化学式(I)で表されるポリアセン化合物が含有されるが、後者には、前者の化学式(I)で表されるポリアセン化合物が具体的に特定されていない点で相違し、その余の点で一致する。

しかしながら、文献1には、化学式(I)中のR₂, R₃, R₇, R₈ (請求の範囲1に記載された化学式(I)におけるR₁～R₄に相当)に種々の置換基が導入された化合物、及び、化学式(I)中のR₁, R₄, R₆, R₉ (請求の範囲1に記載された化学式(I)におけるXに相当)にフッ素が置換した化合物がそれぞれ合成方法と共に記載されていること、R₂, R₃, R₇, R₈とR₁, R₄, R₅, R₆, R₉, R₁₀の双方を官能基とすること (第7頁22行～24行)、及び、これらの化合物が有機半導体薄膜として有用であることが記載されていることから、文献1において、請求の範囲1に記載された化学式(I)の化合物とすることは、当業者が容易に想到し得るものである。

補充欄

いづれかの欄の大きさが足りない場合

第 I.2 欄の続き

明細書 04.10.2005 付けて国際調査機関が受理したもの

22/1, 24, 24/1, 25, 25/1, 26, 26/1, 27, 29, 30, 30/1, 31, 32, 32/1, 34, 34/1

補充欄

いづれかの欄の大きさが足りない場合

第 V.2 欄の続き

また、合成の際、置換基の有無や相違に伴う反応温度や試薬等の反応条件の最適化は、当業者が適宜なし得るものである。

次に、請求の範囲1に記載された発明の奏する効果を検討する。

文献1には、化学式(I)の化合物を用いて形成したトランジスタのキャリア移動度が $0.05\sim0.35\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であることが示されており、これらの値を請求の範囲1に記載された発明の化合物を用いた場合と比較すると、文献1に記載されたものは、請求の範囲1に記載された発明のものと同等以上の値であると認められることから、請求の範囲1に記載された発明の化合物の有するキャリア移動度が顕著な効果を奏するものであるとはいえない。

また、文献1には、化学式(I)の化合物の薄膜形成方法として、請求の範囲1に記載された化合物の場合と同程度の濃度の溶液（例えば0.3重量%）を塗布する方法が記載されていることから、文献1に記載された化合物と請求の範囲1に記載された発明の化合物の溶媒に対する溶解性は同等であると認められる。

さらに、本願明細書には、請求の範囲1に記載された発明の化合物は、分子構造中にハロゲン元素を有しているため、ハロゲン元素を有していないものと比べて耐酸化性が優れていることが記載されているが、本願明細書において、かかる効果について具体的なデータをもって示されておらず、分子構造中のハロゲン元素の耐酸化性に対する作用効果が不明であるから、請求の範囲1に記載された発明が、耐酸化性において、予測し得ない顕著な効果を奏するとはいえない。

請求の範囲2-9に記載された発明についても同様である。

(3)請求の範囲10-21に記載された発明について

請求の範囲10-21に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1により進歩性を有しない。

文献1には、化学式(I)の化合物を有する有機半導体薄膜、該化学式(I)の化合物の分子の長軸が基板の表面に対して垂直方向に配向している有機半導体薄膜、該有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成した有機半導体素子、及び、トランジスタが記載されている。

補充欄

いざれかの欄の大きさが足りない場合

第 V.2 欄の続き

(4)請求の範囲22-33 に記載された発明について

請求の範囲22-33 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1、2 により進歩性を有しない。

文献1 には、5, 7, 12, 14-テトラフルオロペンタセンの製造方法であって、ペンタセンテトロンを還元し、さらにトシリ化及びフッ素化する方法が記載されている。

請求の範囲22 に記載された発明と文献1 に記載された発明とを対比すると、前者では1段階目の反応においてポリアセンキノン誘導体を還元してヒドロキシポリアセン誘導体とする方法であるのに対し、後者では、該ヒドロキシポリアセン誘導体について記載されていない点（相違点1）、前者では2段階目の反応において上記のヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香族化する方法であるのに対し、後者では、トシリ化及びフッ素化する方法である点（相違点2）、前者では、原料のポリアセンキノン誘導体が化学式(I)におけるR₁～R₄ の少なくとも一部は特定の官能基を有する構造であるのに対し、後者ではかかる官能基を有しない点（相違点3）で相違し、その余の点で一致する。

相違点1 について、文献1 には、上述のとおり、ペンタセンテトロンを還元する方法が記載されていること、及び、通常、カルボニル基を還元することによりヒドロキシ基が生成すると認められることから、文献1 において、ペンタセンテトロンの還元により、対応するヒドロキシポリアセン誘導体が生成しているものと認められる。

相違点2 について、ヒドロキシ基をハロゲン置換してハロゲン化合物を製造する方法として、ヒドロキシ基を直接ハロゲン化する方法、ヒドロキシ基を一旦トシリ化し、その後ハロゲン化する方法はいずれも周知であり（文献2）、ヒドロキシ基をハロゲン化する際にヒドロキシ基を一旦トシリ化するか否かは、原料の種類や収率、製造方法の効率等を考慮して、当業者が適宜設定し得るものであるところ、文献1に記載のトシリ化もヒドロキシ基のハロゲン化のための選択可能な工程であると認められるから、文献1に記載の方法において、トシリ化工程を含有しない方法とすることは容易である。

また、文献 1 には、芳香族化について具体的に記載されていないものの、上記のようにトシリ化及びフッ素化により 5, 7, 12, 14-テトラフルオロペンタセンを製造する方法であることから、実質的には、フッ素化と共に芳香族化が行われるものであると認められる。

補充欄

いざれかの欄の大きさが足りない場合

第 V.2 欄の続き

相違点3について、文献2には、R₂, R₃, R₇, R₈（請求の範囲22に記載された化学式(I)中のR₁～R₄に相当）に官能基を有する化合物が具体的に記載されていること、さらに、文献1に記載された一連の製造工程において、R₂, R₃, R₇, R₈がアルキル基等である場合に、還元反応やフッ素化反応がこれらの基に影響を及ぼす理由も認められないことから、文献1に記載された製造方法において、原料のポリアセンキノン誘導体を、R₂, R₃, R₇, R₈の位置の少なくとも一部に官能基を有する化合物とすることは、格別困難なことではない。

その際に、官能基の有無や相違に伴う反応温度や試薬等の反応条件の最適化は、当業者が適宜なし得るものである。

請求の範囲23-33に記載された発明についても同様である。

(5)請求の範囲34、35に記載された発明について

請求の範囲33、34に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1により進歩性を有しない。

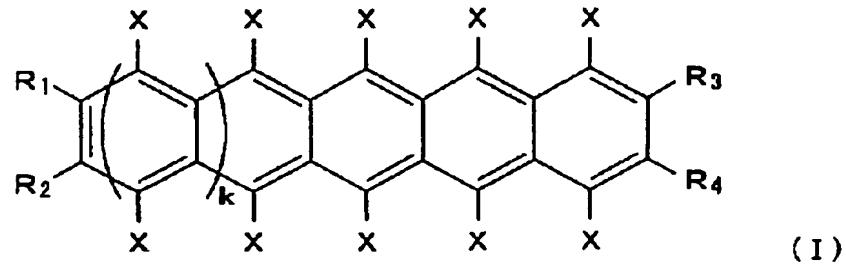
文献1には、多数の画素面を備えるディスプレイ装置であって、化学式(I)で示された化合物を含有する有機半導体薄膜で構成した有機半導体素子又はトランジスタを各画素に設けたディスプレイ装置が記載されている。

また、文献1には、有機半導体素子又はトランジスタが備える電極、誘電体層、及び半導体層を、液体の印刷又は塗布により形成したディスプレイ装置が記載されている。

オキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部且つ2個以上がハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

- [0015] ここで、R₃、R₄は水素原子であることが好ましい。
- [0016] また、R₁、R₂とR₃、R₄との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることが好ましい。
- [0017] さらに、R₁、R₂、R₃、R₄のうち官能基の炭素数は1以上15以下であることが好ましく、2以上15以下であることがより好ましく、2以上6以下であることが特に好ましい。
- [0018] さらに、複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが好ましい。そして、複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが特に好ましい。
- [0019] さらに、kは1又は2であることが好ましい。
- [0020] さらに、本発明の有機半導体薄膜は、下記の化学式(I)で表されるような構造を有するポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする。

[化2]



ただし、化学式(I)中のR₁、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。

ルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシリル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

ここで、化学式(I)中のR₃, R₄は水素原子であることが好ましい。また、R₁, R₂とR₃, R₄との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることが好ましい。さらに、R₁, R₂, R₃, R₄のうち官能基の炭素数は1以上15以下であることが好ましく、2以上15以下であることがより好ましく、2以上6以下であることが特に好ましい。さらに、複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが好ましい。そして、複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが特に好ましい。さらに、kは1又は2であることが好ましい。

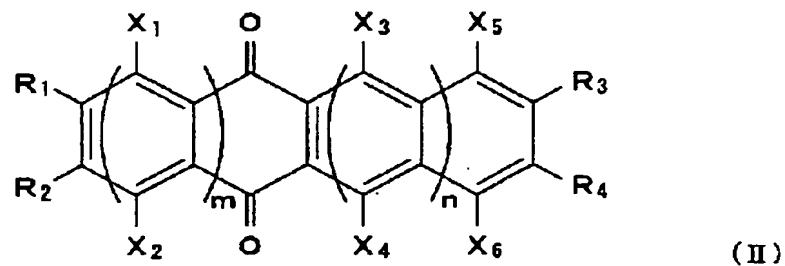
この有機半導体薄膜は、基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることが好ましい。

- [0021] さらに、本発明の有機半導体素子は、前述した本発明の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする。
- [0022] さらに、本発明のトランジスタは、ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を前述した本発明の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とする。
- [0023] さらに、本発明のポリアセン化合物の製造方法は、ポリアセンキノン誘導体を還元してヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することにより、前述の化学式(I)で表されるような構造を有するポリアセン化合物を製造する方法であって、前記ポリアセンキノン誘導体は、前述の化学式(I)のポリアセン化合物に対応する化

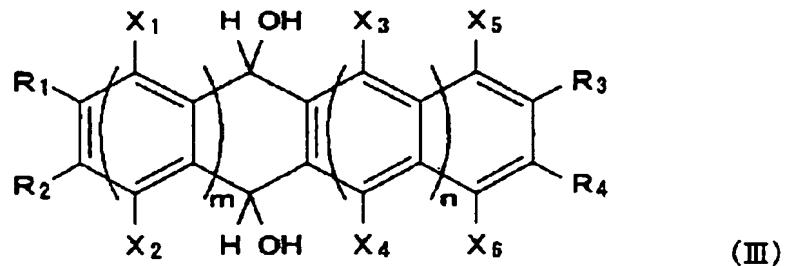
学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となつた際にハロゲン基と結合する炭素原子が、キノンのカルボニル炭素となっており、前記ヒドロキシポリアセン誘導体は、前述の化学式 (I) のポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 を備えるとともに、ポリアセン化合物となつた際にハロゲン基と結合する炭素原子が、水酸基及び水素原子と結合していることを特徴とする。

[0024] さらに、本発明のポリアセン化合物の製造方法は、前述の化学式 (I) で表されるような構造を有するポリアセン化合物を製造する方法であつて、下記の化学式 (II) で表されるような構造を有するポリアセンキノン誘導体を還元して、下記の化学式 (III) で表されるような構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体とし、さらにこのヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することを特徴とする。

[0025] [化 3]



[0026] [化 4]

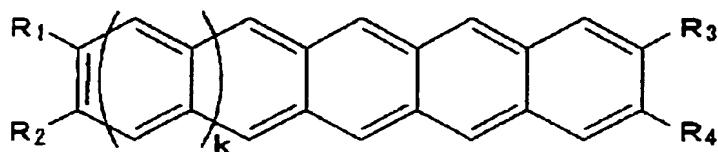


[0027] ただし、化学式 (II) 及び化学式 (III) 中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式 (II) 及び化学式 (III) 中の X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 の全てがハロゲン基である場合を除く。さらに、 m は 2 以上の整数であり、 $m+n$ は 3 以上 7 以下の整数である。

ここで、化学式 (I) 中の R_3 , R_4 は水素原子であることが好ましい。また、 R_1 , R_2 と R_3 , R_4 との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることが好ましい。さらに、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数は 1 以上 1 5 以下であることが好ましく、2 以上 1 5 以下であることがより好ましく、2 以上 6 以下であることが特に好ましい。さらに、複数の X のうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも 2 個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが好ましい。そして、複数の X のうち 2 個がハロゲン基であり、これら 2 個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることが特に好ましい。さらに、k は 1 又は 2 であることが好ましい。

[0028] さらに、本発明のヒドロキシポリアセン誘導体は、下記の化学式 (IV) で表されるような構造を有するポリアセンに対応する化学構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体であって、同一の六員環数及び同一の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 を備えるとともに、前記ポリアセンにおいて R_1 , R_2 , R_3 , R_4 が結合している炭素原子以外の炭素原子のうち少なくとも一つが、水酸基及び水素原子と結合している構造を有することを特徴とする。

[0029] [化5]



(IV)

[0030] ただし、化学式(IV)中のR₁, R₂, R₃, R₄のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、kは1以上5以下の整数である。

[0031] さらに、本発明のヒドロキシポリアセン誘導体は、上記の化学式(III)で表されるような構造を有することを特徴とする。

さらに、本発明のディスプレイ装置は、多数の画素からなる画素面を備えるディスプレイ装置において、前記各画素は、前述した本発明の有機半導体素子又は前述した本発明のトランジスタを備えることを特徴とする。

なお、前記有機半導体素子又は前記トランジスタが備える電極、誘電体層、及び半導体層を、液体の印刷又は塗布によって形成することが好ましい。

[0032] 本発明のポリアセン化合物は、細長い形のポリアセン骨格の長軸方向の端部（一方又は両方の端部）に官能基を有し、且つ、側面部分にハロゲン基を有する構造である。本発明者らは、ポリアセン化合物の長軸方向の端部に官能基を導入することによって、溶媒に対する溶解性が向上し、側面部分にハロゲン基を導入することによって、耐酸化性が向上すると考え、前記化学式(1)で表されるような構造を有する新規なポリアセン化合物を発明するに至った。

[0033] そして、本発明のポリアセン化合物及びその薄膜は、従来の有機材料中で最も高い移動度を有するペントセンと同程度又はそれを超える高い移動度を発現すること

を見出した。また、常温において溶媒に対する溶解性が乏しいペンタセンと比べて、本発明のポリアセン化合物は溶解性が優れていること、及び、耐酸化性が優れていることを見出した。さらに、本発明のポリアセン化合物の薄膜を用いた有機半導体素子は、優れた電子特性を示すことを見出した。

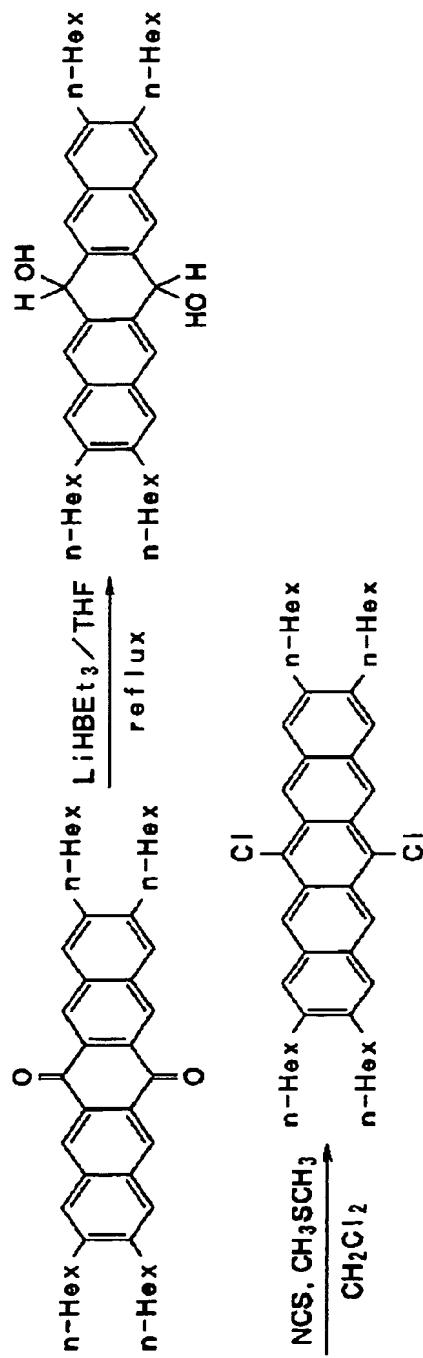
対象物を接触又は隣接させた際に生じる有機半導体薄膜の抵抗値の変化によって
、測定対象物の分析を行うことができる。

[0087] 以下に、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

[0088] [実施例1：6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの合成]
〔中間体の合成方法について〕

2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ペンタセンキノン649mgをテトラヒドロフラン(THF)30mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレートのTHF溶液(濃度は1mol/1000ml)を5ml加え、窒素雰囲気下で12時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセンをほぼ定量的に得た(下記の反応式を参照)。

[0089] [化6]



[0090] 得られた 2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセンについて、

質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0091] FAB-MS (NBA) : m/z = 649

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0092] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.88 及び 0.91 (m, 12H), 1.32 及び 1.35 (m, 16H), 1.48 及び 1.52 (m, 8H), 1.63 及び 1.67 (m, 8H), 2.75 (t, 8H), 5.74 (s, 2H), 7.58 (s, 4H), 7.80 (s, 4H)

[ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド 3.82 mg をジクロロメタン 4.0 mL に溶解させ、-20°C に冷却した。そして、ジメチルスルフィド 0.32 mL を滴下した後、10 分攪拌した。得られた溶液に、2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ジヒドロキシペンタセン 2.31 mg をジクロロメタン 2.0 mL に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して 18 時間反応させた（上記の反応式を参照）。

[0093] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をベンゼンとヨーヘキサンとの混合溶媒から再沈殿を行うと、純粋な 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセン 7.4 mg が得られた。この反応における収率は 30 % であった。

[0094] 得られた 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0095] FAB-MS (NBA) : m/z = 684, 682

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示し、得られたチャートを図 1 に示す。

[0096] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.90 及び 0.93 (m, 12H), 1.35 及び 1.39 (m, 16H), 1.48 及び 1.50 (m, 8H), 1.71 及び 1.80 (m, 8H), 2.77 (t, 8H), 7.76 (s, 4H), 9.01 (s, 4H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した 6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセ

0m1)を11m1加え、窒素雰囲気下で24時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0102] 得られた6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンについて、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0103] $^1\text{H-NMR}$ (ppm): δ 1.05(t, 12H), 1.67~1.77(m, 8H), 2.76(t, 8H)、5.78(s, 2H)、7.61(s, 4H)、7.81(s, 4H)

[ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド800mgをジクロロメタン45m1に溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.66m1を滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン361mgをジクロロメタン35m1に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0104] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を饱和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をベンゼンから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセン38mgが得られた。この反応における収率は10%であった。

[0105] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0106] FAB-HRMS (NBA): $m/z = 514.2208$ (計算値=514.2194)

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0107] $^1\text{H-NMR}$ (ppm): δ 1.08(t, 12H), 1.73~1.82(m, 8H), 2.76(t, 8H)、7.76(s, 4H)、9.01(s, 4H)

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルベンタセ

1 加え、窒素雰囲気下で20時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0113] [ポリアセレン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド1.0gをジクロロメタン60mlに溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.83mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペンタセン317mgをジクロロメタン50mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0114] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をエタノールから再沈殿を行うと、純度な6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン17mgが得られた。この反応における收率は5%であった。

[0115] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0116] FAB-HRMS (NBA) : $m/z = 430, 1258$ (計算値=430, 1255)
また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0117] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.08(t, 6H), 1.73~1.82(m, 4H), 2.75(t, 4H), 7.38(dd, 2H), 7.75(s, 2H), 7.99(dd, 2H), 9.00(s, 2H), 9.11(s, 2H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液（濃度は0.2質量%）を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピンドルコート（回転速度：1000 rpm、回転時間：10秒間）して、膜厚80nmの6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成した。

[0118] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法に

より分析した結果、(00n)面に相当する回折線($n = 1, 2, 3, 4$)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は2.4 nmであることが分かった。6,13-ジクロロ-2,3-ジプロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.0~2.4 nmであることから、6,13-ジクロロ-2,3-ジプロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

[0119] [有機半導体素子について]

ニ型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板(厚さ200 nmの熱酸化膜を表面に備えた基板)の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間(チャネル長)は50 μm、パターン長さ(チャネル幅)は500 μmである。

[0120] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピンドルコートにより6,13-ジクロロ-2,3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0121] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流/電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10 Vから+40 Vまで、10 Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0122] [実施例4: 6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2,3-ジヘキシル-6,13-ペンタセンキノン334mgをTHF 50mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレートのTHF溶液(濃度は1 mol/1000 ml)を1 ml加え、窒素雰囲気下で20時間加熱還流させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、2,3-ジヘキシル-6,13-ジヒドロ-6,13-ジヒドロキシペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0123] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド780mgをジクロロメタン40mlに溶

解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.64mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、2,3-ジヘキシル-6,13-ジヒドロ-6,13-ジヒドロキシペンタセン336mgをジクロロメタン40mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0124] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をエタノールから再沈殿を行うと、純粹な6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセン35mgが得られた。この反応における収率は10%であった。

[0125] 得られた6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0126] FAB-HRMS (NBA) : m/z = 514.2193 (計算値 = 514.2194). また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0127] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 0.92(t, 6H), 1.30~1.50(m, 12H), 1.68~1.76(m, 4H), 2.74(t, 4H), 7.37(dd, 2H), 7.71(s, 2H), 7.98(dd, 2H), 8.96(s, 2H), 9.08(s, 2H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液（濃度は0.2質量%）を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上にスピンドルコート（回転速度：1000 rpm、回転時間：10秒間）して、膜厚100nmの6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセン薄膜を形成した。

[0128] 得られた6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線（n=1, 2, 3, 4）が観測され、この面間距離は1.1nmであることが分かった。6,13-ジクロロ-2,3-ジヘキシルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.2~2.5nmであることから、6,13-ジクロロ-2,3-

ージヘキシルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して

垂直方向に配向させて結晶を形成していることが推定される。

[0129] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板（厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板）の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間（チャネル長）は50μm、パターン長さ（チャネル幅）は500μmである。

[0130] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様のスピニコートにより6, 13-ジクロロ-2, 3-ジヘキシルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0131] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0132] [実施例5：6, 13-ジプロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペンタセンの合成]
[中間体の合成方法について]

実施例1と同様にして、2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセンを得た。

[0133] [ポリアセレン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-プロモスクシンイミド338mgをTHF 20mlに溶解させ、-20°Cに冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.20mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、2, 3, 9, 10-テトラヘキシル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセン150mgをTHF 10mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0134] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶媒としては、ベンゼンとヘキサンとの混合溶媒を用いた）にて精製を行うと、純粋な6, 13-ジプロモ-2

により6, 13-ジプロモ-2, 3, 9, 10-テトラヘキシルペントセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0141] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.014 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

[0142] [実施例6：6, 13-ジプロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペントセンの合成]
[中間体の合成方法について]

実施例2と同様にして、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペントセンを得た。

[0143] [ポリアセン化合物の製造方法について]
窒素雰囲気下において、N-プロモスクシンイミド462mgをTHF 20mlに溶解させ、-20°Cに冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.28mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペントセン150mgをTHF 15mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0144] 有機溶媒を減圧留去し、残渣にn-ヘキサンを加えてろ過した。そして、その残渣をアセトニトリルで洗浄し、さらにn-ヘキサンとベンゼンの1:1混合溶媒で洗浄すると、純粋な6, 13-ジプロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペントセン37mgが得られた。この反応における収率は20%であった。

[0145] 得られた6, 13-ジプロモ-2, 3, 9, 10-テトラプロピルペントセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0146] FAB-HRMS (NBA) : m/z = 606, 604, 602

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴 (NMR) スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0147] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.07(t, 12H), 1.75~1.78(m, 8H), 2.76(t, 8H)
、7.77(s, 4H)、9.06(s, 4H)

〔有機半導体薄膜の製造方法について〕

前述のようにして合成した6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセンを窒素雰囲気中でトルエンに溶解し、青紫色の溶液（濃度は0.2質量%）を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上に展開して、膜厚100nmの6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセン薄膜を形成した。

[0148] 得られた6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線（n=1, 2, 3, 4）が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は2.4nmであることが分かった。6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセン分子の長軸方向の長さが2.2~2.4nmであることから、6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分かった。

〔有機半導体素子について〕

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板（厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板）の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間（チャネル長）は50μm、パターン長さ（チャネル幅）は500μmである。

[0150] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様にして6, 13-ジブロモ-2, 3, 9, 10-テトラブロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0151] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.05 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0152] [実施例7：6, 13-ジブロモ-2, 3-ジブロピルペンタセンの合成]

〔中間体の合成方法について〕

実施例3と同様にして、6, 13-ジヒドロー-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジブロピ

ル・ペンタセンを得た。

[0153] [ポリアセノ化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-プロモスクシンイミド552mgをTHF 20mLに溶解させ、-20°Cに冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.33mLを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシ-2, 3-ジプロピルペントセン150mgをTHF 15mLに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0154] 有機溶媒を減圧留去し、残渣にn-ヘキサンを加えてろ過した。そして、その残渣をn-ヘキサンとベンゼンの5:1混合溶媒で洗浄し、さらにアセトニトリルで洗浄すると、純粋な6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセン30mgが得られた。この反応における収率は15%であった。

[0155] 得られた6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0156] FAB-HRMS (NBA) : m/z = 522, 520, 518

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 1.09(t, 6H), 1.76~1.82(m, 4H), 2.77(t, 4H), 7.40(dd, 2H), 7.79(s, 2H), 8.02(dd, 2H), 9.10(s, 2H), 9.20(s, 2H)

[有機半導体薄膜の製造方法について]

前述のようにして合成した6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセンを窒素雰囲気中でクロロホルムに溶解し、青紫色の溶液(濃度は0.2質量%)を得た。該溶液を窒素雰囲気中でシリコン基板上に展開して、膜厚120nmの6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセン薄膜を形成した。

[0158] 得られた6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセン薄膜を広角X線回折法により分析した結果、(00n)面に相当する回折線(n=1, 2, 3, 4)が観測され、この面間距離により薄膜の結晶格子定数は2.4nmであることが分かった。6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセン分子の長軸方向の長さが2.0~2.4nmであることから、6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペントセン分子は薄膜内において、分子の長軸を基板の表面に対して垂直方向に配向させて結晶を形成していることが分か

つた。

[0159] [有機半導体素子について]

n型ドーパントでヘビードープされたシリコン基板（厚さ200nmの熱酸化膜を表面に備えた基板）の表面に、ソース・ドレイン電極として金電極のパターンを形成した。この金電極のパターンは、短冊状のパターンが並行に形成されているものであり、パターン間（チャネル長）は50μm、パターン長さ（チャネル幅）は500μmである。

[0160] このような電極パターンが形成されたシリコン基板上に、上記と同様にして6, 13-ジプロモ-2, 3-ジプロピルペンタセン薄膜を形成し、トランジスタ構造とした。

[0161] 該トランジスタのシリコン基板をゲートとして、ソース・ドレイン電極間の電流／電圧曲線を測定した。その際には、ゲート電圧を-10Vから-40Vまで、10Vステップで変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $0.13 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。

[0162] [実施例8：6, 13-ジクロロー-2, 3-ジエチルペンタセンの合成]

[中間体の合成方法について]

2, 3-ジエチル-6, 13-ペンタセンキノン150mgをTHF 30mlに溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレートのTHF溶液（濃度は1mol/1000ml）を3.2ml加え、窒素雰囲気下、室温で2時間反応させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、2, 3-ジエチル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0163] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド300mgをジクロロメタン40mlに溶解させ、-20°Cに冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.3mlを滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、2, 3-ジエチル-6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシペンタセン75mgをTHF 4mlに溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0164] 有機溶媒を減圧留去し、残渣をアセトニトリルで急入りに洗浄すると、純粋な6, 13

一ジクロロ-2, 3-ジエチルペンタセン25mgが得られた。この反応における収率は

変化させた。その結果、ドレイン電圧の増加に伴ってドレイン電流の飽和が観測された。この電流飽和領域のゲート電圧依存性から求めた移動度は、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

[0172] [実施例9：6, 13-ジクロロ-2, 3-(メレンジオキシ)ペンタセンの合成] [中間体の合成方法について]

2,3-メレンジオキシー-6,13-ペントセンキノン57mgをTHF 25m1に溶解させた溶液に、水素化リチウムトリエチルボレートのTHF溶液(濃度は1mo1/1000m1)を1.6m1加え、窒素雰囲気下、室温で1時間反応させた。得られた溶液に希塩酸を加えて中和した後に、有機相を分離、濃縮、及び真空乾燥することにより、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシー-2, 3-(メレンジオキシ)ペンタセンをほぼ定量的に得た。

[0173] [ポリアセン化合物の製造方法について]

窒素雰囲気下において、N-クロロスクシンイミド250mgをジクロロメタン40m1に溶解させ、-20℃に冷却した。そして、ジメチルスルフィド0.3m1を滴下した後、10分攪拌した。得られた溶液に、6, 13-ジヒドロ-6, 13-ジヒドロキシー-2, 3-(メレンジオキシ)ペンタセン57mgをTHF 3m1に溶解させた溶液を滴下し、滴下終了後ゆっくりと室温まで昇温して18時間反応させた。

[0174] 水を加えて反応を終了させたら、クロロホルムで反応生成物等を抽出し、有機相を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。有機相中の有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣をアセトニトリルから再沈殿を行うと、純粋な6, 13-ジクロロ-2, 3-(メレンジオキシ)ペンタセン8mgが得られた。この反応における収率は13%であった。

[0175] 得られた6, 13-ジクロロ-2, 3-(メレンジオキシ)ペンタセンについて、質量分析を行った。結果は以下の通りである。

[0176] FAB-HRMS (NBA) : m/z = 392, 390

また、重水素化クロロホルムを溶媒として用いて、室温にて核磁気共鳴(NMR)スペクトル測定を行った。結果を以下に示す。

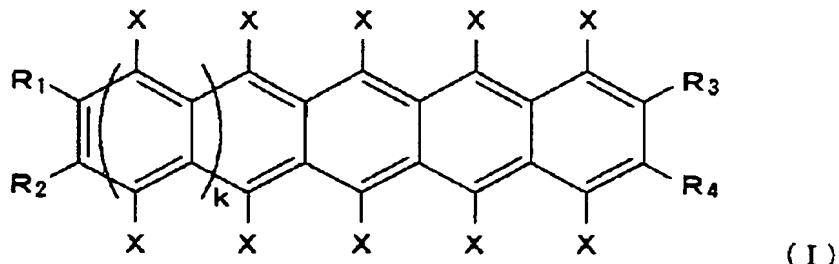
[0177] $^1\text{H-NMR}$ (ppm) : δ 6.09(s, 2H), 7.21(s, 2H), 7.43(dd, 2H), 8.04(d

d, 2 H)、8.90(s, 2 H)、9.16(s, 2 H)

請求の範囲

[1](補正後) 下記の化学式(1)で表されるような構造を有することを特徴とするポリアセン化合物。

[化7]



ただし、化学式(1)中のR₁、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(1)中の複数のXのうち一部且つ2個以上がハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

- [2] R₃、R₄が水素原子であることを特徴とする請求項1に記載のポリアセン化合物。
- [3] R₁、R₂とR₃、R₄との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることを特徴とする請求項1に記載のポリアセン化合物。
- [4] R₁、R₂、R₃、R₄のうち官能基の炭素数が1以上15以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [5] R₁、R₂、R₃、R₄のうち官能基の炭素数が2以上15以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。
- [6] R₁、R₂、R₃、R₄のうち官能基の炭素数が2以上6以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。

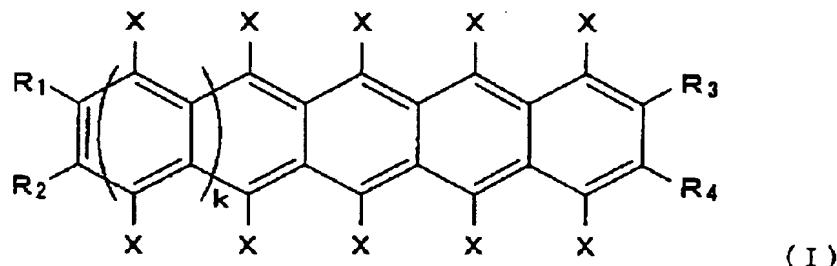
[7] 複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。

[8] 複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。

[9] kが1又は2であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアセン化合物。

[10](補正後) 下記の化学式(I)で表されるような構造を有するポリアセン化合物で構成され、結晶性を有することを特徴とする有機半導体薄膜。

[化8]



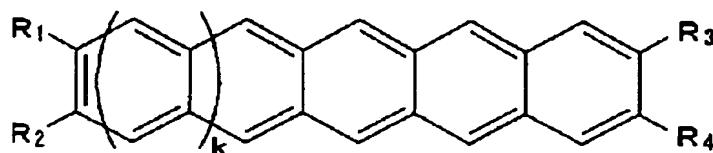
ただし、化学式(I)中のR₁、R₂、R₃、R₄のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

[11](補正後) R₃、R₄が水素原子であることを特徴とする請求項10に記載の有機半導体薄膜。

[12](補正後) R₁、R₂とR₃、R₄との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることを特徴とする請求項10に記載の有機半導体薄膜。

R_3 , R_4 を備えるとともに、前記ポリアセンにおいて R_1 , R_2 , R_3 , R_4 が結合している炭素原子以外の炭素原子のうち少なくとも一つが、水酸基及び水素原子と結合している構造を有することを特徴とするヒドロキシポリアセン誘導体。

【化13】

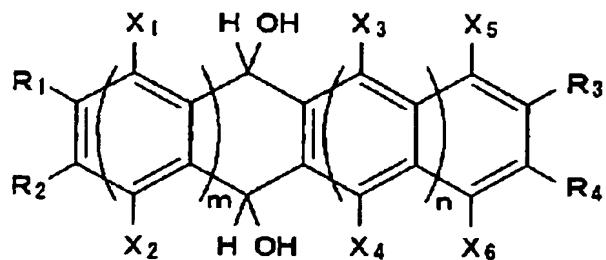


(IV)

ただし、化学式(IV)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、 k は1以上5以下の整数である。

【33】(追加) 下記の化学式(III)で表されるような構造を有することを特徴とするヒドロキシポリアセン誘導体。

【化14】



(III)

ただし、化学式(III)中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。

ニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシリル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカブト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(III)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 の全てがハロゲン基である場合を除く。さらに、 m は2以上の整数であり、 $m+n$ は3以上7以下の整数である。

[34](追加) 多数の画素からなる画素面を備えるディスプレイ装置において、前記各画素は、請求項20に記載の有機半導体素子又は請求項21に記載のトランジスタを備えることを特徴とするディスプレイ装置。

[35](追加) 前記有機半導体素子又は前記トランジスタが備える電極、誘電体層、及び半導体層を、液体の印刷又は塗布によって形成したことを特徴とする請求項34に記載のディスプレイ装置。

[13] R_1, R_2, R_3, R_4 のうち官能基の炭素数が1以上15以下であることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[14] R_1, R_2, R_3, R_4 のうち官能基の炭素数が2以上15以下であることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[15] R_1, R_2, R_3, R_4 のうち官能基の炭素数が2以上6以下であることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[16] 複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[17] 複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[18] k が1又は2であることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[19] 基板上に形成された結晶性の有機半導体薄膜であって、前記ポリアセン化合物の分子の長軸が前記基板の表面に対して垂直方向に配向していることを特徴とする請求項10～18のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜。

[20] 請求項10～19のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜で少なくとも一部を構成したことを特徴とする有機半導体素子。

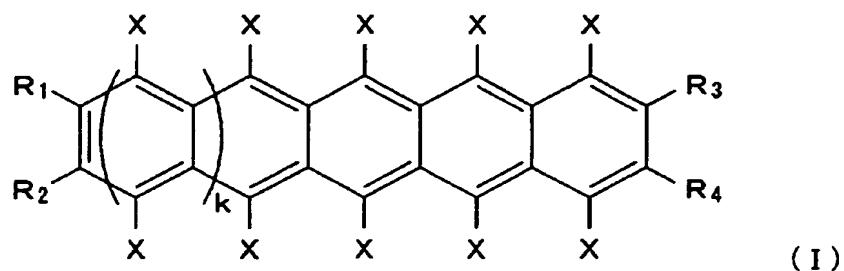
[21] ゲート電極、誘電体層、ソース電極、ドレイン電極、及び半導体層を備えるトランジスタにおいて、前記半導体層を請求項10～19のいずれか一項に記載の有機半導体薄膜で構成したことを特徴とするトランジスタ。

[22] (補正後) ポリアセンキノン誘導体からポリアセン化合物を2段階の反応で製造する方法であり、
1段階目の反応において、ポリアセンキノン誘導体を還元してヒドロキシポリアセン誘導体とし、2段階目の反応において、このヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化して、下記の化学式(I)で表されるような構造を有するポリアセン化合物とする方法であって、
前記ポリアセンキノン誘導体は、前記ポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一の R_1, R_2, R_3, R_4 を備えるとともに、ポリアセ

ン化合物となった際にハロゲン基と結合する炭素原子が、キノンのカルボニル炭素となっており、

前記ヒドロキシポリアセン誘導体は、前記ポリアセン化合物に対応する化学構造を有する化合物であって、同一の六員環数及び同一のR₁, R₂, R₃, R₄を備えるとともに、ポリアセン化合物となった際にハロゲン基と結合する炭素原子が、水酸基及び水素原子と結合していることを特徴とするポリアセン化合物の製造方法。

[化9]

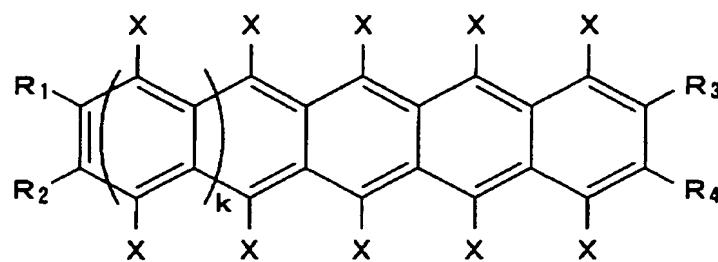


ただし、化学式(I)中のR₁, R₂, R₃, R₄のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの2以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、kは1以上5以下の整数である。

[23](補正後) 下記の化学式(I)で表されるような構造を有するポリアセン化合物を2段階の反応で製造する方法であって、

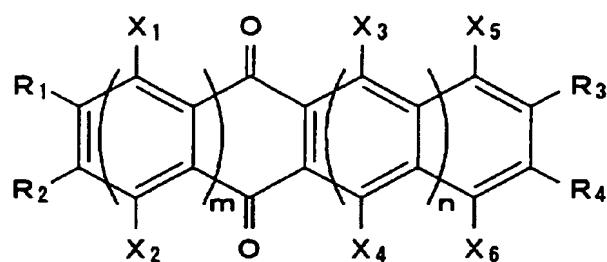
1段階目の反応において、下記の化学式(II)で表されるような構造を有するポリアセンキノン誘導体を還元して、下記の化学式(III)で表されるような構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体とし、2段階目の反応において、このヒドロキシポリアセン誘導体をハロゲン化及び芳香化することを特徴とするポリアセン化合物の製造方法。

[化10]



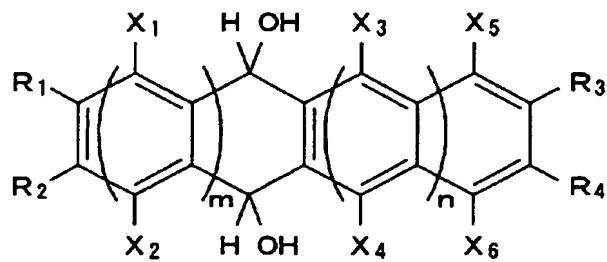
(I)

[化11]



(II)

[化12]



(III)

ただし、化学式 (I), (II), 及び (III) 中の R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち少なくとも一部は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、エステル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、ホルミル基、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、メルカプト基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、又はこれらのうちの 2 以上の基を含む官能基であり、他部は水素原子である。

また、化学式(I)中の複数のXのうち一部はハロゲン基であり、他部は水素原子である。さらに、化学式(II)及び化学式(III)中の X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 はそれぞれハロゲン基又は水素原子である。ただし、 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 の全てがハロゲン基である場合を除く。

さらに、化学式(I)中のkは1以上5以下の整数である。さらに、化学式(II)及び化学式(III)中のmは2以上の整数であり、m+nは3以上7以下の整数である。

- [24] R_3 , R_4 が水素原子であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [25] R_1 , R_2 と R_3 , R_4 との少なくとも一方は、連結して環状構造を形成していることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [26] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が1以上15以下であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [27] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が2以上15以下であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [28] R_1 , R_2 , R_3 , R_4 のうち官能基の炭素数が2以上6以下であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [29] 複数のXのうち偶数個がハロゲン基であり、そのうち少なくとも2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [30] 複数のXのうち2個がハロゲン基であり、これら2個のハロゲン基が同一のアセン環に結合していることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [31] kが1又は2であることを特徴とする請求項22又は請求項23に記載のポリアセン化合物の製造方法。
- [32] 下記の化学式(IV)で表されるような構造を有するポリアセンに対応する化学構造を有するヒドロキシポリアセン誘導体であって、同一の六員環数及び同一の R_1 , R_2 ,